

(51) Int.Cl. (52) Japanese Classification
C 08 c 11/04 25(1)B 211.2
C 08 c 11/70 25(1)A 211
C 08 k 1/02 25(1)A 293.1
C 08 k 1/64 53 A 201
F 16 c 33/12

(19) Japan Patent Office

(11) Japanese Examined Patent Application Publication

Japanese Examined Patent Application Publication

S49-18458

(44) Publication Date May 10, 1974

Number of inventions 2

(Total of 6 pages)

[page 1, right column, line 34 to page 2, right column, line 44]

The rubber composition of the present invention uses general-purpose acrylonitrile-butadiene copolymer as a substrate, with white carbon being added to reduce water absorption, carbon black to impart a reinforcing effect, and graphite and paraffin being mixed in and compounded to provide a self-lubricating function, in appropriate amounts per 100 parts by weight of the substrate.

The following points have been noted to effectively bring out the functions of these compounded materials.

- (A) A possible means of reducing compressive deformation and abrasion is to compound with a large amount of high structure carbon black, 70 to 100 parts by weight per 100 parts by weight of the acrylonitrile-butadiene copolymer rubber. However, 70 to 90 parts by weight was best in terms of abrasion resistance and rate of change of water resistance.
- (B) Graphite can be used instead of carbon black. Graphite serves to reduce compressive deformation and abrasion, as well as providing self-lubricating characteristics to the rubber bearing. The reason a solid with a layered structure has a low coefficient of friction is that it has strength characteristics exhibiting marked anisotropy; the binding force between the layers of the crystal structure is weak, and the behavior due to structural defects contributes greatly to the lubrication capability of graphite. Thus, it is surmised that, due to the softness of graphite, the surface wall separates in a spiral and turns about, reducing the coefficient of friction with a bearing-like action. It was surmised that the characteristics of graphite are similarly brought out when it is mixed into the rubber as filler, and a test was conducted using 6 μ 97% carbon Ceylon flaky graphite, in combination with filler graphite which provides the rubber with lubrication characteristics and with the reinforcing effect of carbon black. The results were that the physical properties of the rubber were best when carbon black was mixed with graphite, with the characteristics of graphite being manifested with respect to anti-friction. However, mixing 90 parts by weight or more of graphite is not possible in terms of the rubber kneading operation.
- (C) As a means of providing self-lubricating characteristics, paraffin or microcrystal wax is used separately from the graphite; these were expected to cover the friction surface when its temperature rises, and provide the effect of forming a lubricating film over the bearing surface. Increasing the paraffin content was found to cause some decrease in mechanical strength, but the coefficient of friction was greatly reduced. However, the compounding quantity is most suitably made 10 to 30 parts by weight in order to achieve a balance with mechanical strength.
- (D) It is furthermore necessary to lower the water absorption in order to be able to use the composition as a water-lubricated rubber bearing. A means of doing this is to use aqueous silicic acid (15 to 50 m μ SiO₂ content 80 to 90%), which yielded a significant effect. As the content of aqueous silicic acid (white carbon) is increased, compressive permanent deformation increases, as does abrasion loss, so the content needs to be kept in the range of 10 to 30 parts by weight.
- (E) Mixing graphite in as a filler in combination with carbon black can be expected to have a reinforcing effect and an effect of imparting lubricating characteristics, and as indicated under point (B) above, the physical properties were best when carbon black was mixed with graphite.

- (F) Additionally mixing in 10 to 30 parts by weight of paraffin into a composition compounded with a mixture of carbon black and graphite yielded the same antifriction effect as when paraffin was mixed into a composition compounded with carbon black or graphite alone. In this case as well, in order to achieve balance with mechanical strength, 30 parts by weight paraffin is the limit.
- (G) When 10 to 30 parts by weight paraffin was mixed into 70 to 90 parts by weight graphite to aim at a synergistic effect on the antifriction action of graphite and paraffin, in terms of physical properties, permanent deformation, hardness and the like decreased somewhat, but the antifriction effect compared favorably to a mixture of carbon black and paraffin. In this case as well, the paraffin content needs to limited to 30 parts by weight.

The Examples of Embodiment shown in following table will be described below.

	Example of Embodiment I (parts by weight)	Example of Embodiment II (parts by weight)	Example of Embodiment III (parts by weight)
Acrylonitrile-butadiene copolymer	100	100	100
Carbon black	80	80	—
Graphite	—	—	80
White carbon	15	15	15
Zinc flower	5	5	5
DOP	5	5	5
Sulfur	1.5	1.5	1.5
Promoter	1.4	1.4	1.4
Paraffin	—	20	—

④Int.Cl. ⑤日本分類
C 08. c 11/04 25(1)B 211.2
C 08. c 11/70 25(1)A 211
C 08. k 1/02 25(1)A 293.1
C 08. k 1/64 53 A 201
F 16. c 35/12

⑥日本国特許庁

⑦特許出願公告

昭49-18458

特許公報

⑧公告 昭和49年(1974)5月10日

発明の数 2

(全 6 頁)

1

2

⑨ゴム組成物

⑩登 領 昭45-37633
⑪出 願 昭45(1970)5月2日
⑫発明者 赤崎清雄
大阪市此花区桜島北之町60日立造船株式会社技術研究所内
同 光本宗之
同所
同 飯田耕二
西宮市松山町13の8
⑬出願人 日立造船株式会社
大阪市西区江戸堀1の47
同 パンドー化学株式会社
神戸市兵庫区明和通2の1
⑭代理人 弁理士 岩本義弘

図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例に対する効果確認試験の概要を示す斜視図、第2図、第3図は第4本発明実施例における摩擦係数特性試験並びに磨耗量特性試験、第4図ないし第6図は本発明を軸受部材に適用した水潤滑軸受装置を示すもので、第4図は縦断側面図、第5図は横断側面図、第6図は第4、5図とは異なるものの横断側面図、第7図は従来の水潤滑軸受装置の軸受部材に用いられて来たリグナムバイタの複数方向に直交する方向の断面図、第8図は同上の複数方向に沿つた方向の断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は自己潤滑性を發揮するゴム組成物、特に水潤滑軸受としての使用に適したゴム組成物に関するものである。

水潤滑軸受に要求される特性は、低摩擦係数でしかも荷重による摩擦変形が小さく、焼付により軸又はスリーブに損傷を与えないことである。

従来船尾管軸受など海水および水中で使用され

る水潤滑軸受にはリグナムバイタが使用されてきた。リグナムバイタは天然に産する木材で、製品には決定的な均一性を欠くうちがあり、加えて供給量の絶対量が不足する傾向にあるので、これに代わるべき工業製品の出現が強く期待され、いわば造船工業における懸念をなしている。実用面においてはリグナムバイタの不均一性のため磨耗量が大幅に増大すること、耐久性が低いことなどの欠点があつた。最近これらの点を解決するため、10樹脂系の軸受、ゴム軸受などが用いられているが、前者については軸受内面で発生する熱量が蓄積され、水膜が切れやすいなどの欠点があり、この点については二硬化モリブデンやカーボンなどの固体潤滑剤を混入して耐焼付性を向上させる方案が15講じられているが、根本的には解決されていない。一方後者のゴム軸受に対しては本質的に摩擦係数が高く耐久性が低く、軸スリーブ材を損傷させるなどの問題があつた。

本発明はこれらの欠点のすべてを解決すべくされたもので、従来から水潤滑軸受として使用されて來たりグナムバイタ、フェノール樹脂軸受に代る自己潤滑性ゴム軸受の提供を可能とし、該軸受として使用されるときは、低速高荷重でも磨耗は小さく、スリーブおよび軸の磨耗も小さくできる優れた効果を発揮するものである。ゴム軸受材として最適な素材はアクリロニトリルバージンゴムで、耐油性、耐摩耗性、耐水性に富んでいる。これはアクリロニトリル中のニトリル基の窒素原子の残存原子価による極性に基因し、又その重合度や分子構造によつても加工性の難易があるため、アクリロニトリル結合量が34%の中高ムーニー粘度のアクリロニトリルバージンゴムが好適である。

本発明ゴム組成物は汎用アクリルニトリルバージン共重合体を基材として、これの100重量部に対し、脱水率を低下させるべくカーボンブラック添加し、補強効果を付与すべくカーボンブ

3

ラックを、また自己潤滑性機能を有せしめるべくグラファイト、パラフィンを適量混入配合したものである。

これら配合剤の機能を効果的に発揮するために次の事項に留意した。

(1) 疊縮変形と磨耗を小さいものにするために、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムのゴム分100重量部に対し、ハイストラクチャーのカーボンブラックを70~100重量部と多量に配合する手段もとりえるが、耐磨耗性、耐水変化率から70~90重量部が最も良好であつた。

(2) カーボンブラックに代えて、グラファイトを用いることができ、グラファイトは疊縮変形と磨耗を小さくするためのものではあるが、更にゴム輪受用として自己潤滑性を与えるものである。層状構造を持つ固体が低い摩擦係数をもつているのは、それが著しく異方性を示す強度特性を持つためであり、結晶構造の層間の結合力は弱く、構造欠陥による作動が黒鉛の潤滑性能に大きく寄与している。従つて、黒鉛の柔さのために表面層が渦巻状に剥離し、これが転がり軸受の様な作用で摩擦係数を小さくしていると推定される。ゴム中に充填剤として混入した場合も同様グラファイトの特性が生かされるものと推定し、セイロン鋼状グラファイト6μ炭素9.7%を使用し、ゴムに対するカーボンブラックの補強効果と潤滑性を附与する充填剤グラファイトとの併用で試験を行なつた。この結果ゴム物性値では、カーボンブラックとグラファイトを混合した方が優れているが、耐摩耗に関してグラファイトの特性が発揮された。しかし、グラファイトを90重量部以上混入することはゴム練操作からして不可能である。

(3) 自己潤滑性附与の手段として、グラファイトとは別個にパラフィン又はミクロクリスタルワックスを用い、これらが摩擦面の温度上昇に伴なつて摩擦表面を覆い、軸受面に潤滑膜を形成する効果を期待したものである。パラフィンの配合量が増加することにより、機械的強度は若干低下するが、摩擦係数が大幅に減少することが確認された。しかし、この配合量も機械的強度との兼合いから10~30重量部が最も適当である。

(4) 更に水潤滑ゴム輪受として使用できるよう、含水率を低下させる必要がある。この手段として含水珪藻(15~50mM-SiO₂含有量80~90%)を採用して、大きな効果が得られた。

(5) 含水珪藻(ホワイトカーボン)の配合量を増加するに従つて疊縮永久歪が増大し、磨耗量も増加して来るため、10~30重量部の範囲にとどめる必要がある。

(6) グラファイトを充填剤としてカーボンブラックと混合して混入させると、補強効果と共に潤滑性を付与する効果が期待でき、前述(4)項で述べたように物性値はカーボンブラックとグラファイトを混合した方が優れていた。

(7) カーボンブラックとグラファイトとを混合配合したものに、更にパラフィンを10~30重量部混入させると、カーボンブラック又はグラファイトのみを配合したものにパラフィンを混入させたと同様の減摩効果が得られた。この場合もパラフィンは機械的強度との兼合いから30重量部が限度である。

(8) グラファイト70~90重量部に対してパラフィンを10~30重量部混入させ、グラファイトとパラフィンの減摩作用に及ぼす相乗効果をねらつたところ、物性値として若干永久歪、硬さ等の低下はあるが、カーボンブラックとパラフィンを混合したものに比較して遜色ない減摩効果があつた。この場合もパラフィンの量は30重量部を限度とする必要がある。

以下次表に示す実施例について説明する。

	実施例I (重量部)	実施例II (重量部)	実施例III (重量部)
アクリロニトリル-ブタジエン共重合体	100	100	100
カーボンブラック	80	80	-
グラファイト	-	-	80
ホワイトカーボン	15	15	15
亜鉛華	5	5	5
DOP	5	5	5
イオウ	1.5	1.5	1.5
促進剤	1.4	1.4	1.4
パラフィン	-	20	-

上記実施例について、摩擦係数の測定並びに磨耗試験を行なつた。試験装置の概略は第1図に示す通りで、図において1は各実施例におけるゴム組成物で製作した固定試験片、2は鋼合金軸スリーブであり、摩擦係数は該スリーブ2の回転軸トルクから算出し、磨耗量は寸法計測で算出した。試験条件は下記の通りである。

・摩擦係数の計測

回転数: 1350 rpm

荷重: 5~60 kg/cm

潤滑方式: 水潤滑

温度: 室温

・磨耗量の計測

回転数: 1350 rpm : 3 : 6 m/S

荷重: 60 kg/cm

潤滑方式: 水潤滑

温度: 室温

摩擦係数の測定結果は第2図に、磨耗量の測定結果は第3図に示した通りで、図から明らかなる通り、パラフィンを添加した実施例Ⅲのものでは、ゴム組成物中に含まれているパラフィンが、摩擦によつて表面に流出し、回転軸と軸受材とが直接接触するのを防ぐ効果が発揮され、摩擦係数は最も小さく、磨耗量は実施例Ⅰのものに比して若干多くなる傾向を示すが、リグナムバイタに比して少しが程度減少した。一方軸スリーブ2の損傷は大幅に改良された。グラファイトを配合した実施例Ⅲのものについてはカーボンプラックを配合した実施例Ⅰのものよりも摩擦係数は大幅に減少した。グラファイトが固体潤滑剤として配合されると、カーボンプラックの場合よりも黒鉛が集いため、摩擦面での固体潤滑剤の効果が一層発揮されるものと思われる。磨耗量についてはリグナムバイタに比して少しが程度であることは実施例Ⅲの場合とはほぼ同様の傾向を示した。

また試験結果を図示しなかつたが、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部に対し、カーボンプラック40重量部、グラファイト40重量部を夫々配合したものは前記実施例Ⅰ、Ⅲと略同様の傾向を示し、この組成に更にパラフィン20重量部を配合したもの、及びアクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部に対し、グラファイト80重量部、パラフィン20重量部を夫々配合したものは、前記実施例Ⅲと略同様の傾

向を示した。

本発明ゴム組成物の最適用途である水潤滑軸受について述べれば、海水又は水で潤滑される軸受の特徴は、油潤滑の場合と根本的に異なる。即ち油潤滑の場合、軸の回転によつて発生するくさび作用によつて形成される油膜が軸を支えていること、加えて油に潤滑性があることである。これに対して海水、水潤滑の場合、潤滑剤の粘度が低いため、高速でないかぎり潤滑水膜の形成を妨げすることは困難である。このため海水、水潤滑の場合、軸受と軸は部分的に接触している境界潤滑の状態が常に存在している。本発明により軸受部材を構成すれば、境界潤滑の状態で極めて良好な結果が発揮できる。従来から使用されているリグナムバイタも製品の不均一等の問題はあるが、この効果を最も発揮したもので、他の軸受材の追随を許さなかつた点である。

ここにリグナムバイタの潤滑効果についてみてみる。第7図に示す木材の継縫方向と直角な方向(木口と称している)が受圧面(軸受面)3として利用されている。木の継縫4と樹脂導管5とからなる素材は主として、荷重の分担に役立ち、受圧面3が摩耗されると発熱による温度上昇のため樹脂分が導管5から受圧面3に流出し、軸と軸受とが接触するのを防止し、境界潤滑状態での接続が発揮されている。

本発明はこの理屈状態における現象を工業的に構成すべく創案されたもので、特にパラフィンを添加したものにおいては、今までに単につや出剤又は硬化防止剤として1~2重量部添加して利用されるパラフィンを10~30重量部配合し、加硫後も素材の内部にパラフィンを残存させた組織とし、常温ではこれが固体となつて外部に漏出することなく、しかも摩擦面が加熱されると表面に35硬出し、前述するあたかもリグナムバイタにおける樹脂流動現象と何様の効果を発揮させたものである。パラフィンの添加量が過度になると硬さが低下し、ゴム素材としての効果は減少するものとして、多量には使用されていないが、この点に対してはカーボン等の充填剤を適度に配合することにより防止することができた。含有されたパラフィンの量はリグナムバイタの油潤滑分とほぼ同程度含有させることができ、含有されたパラフィンは分子状、もしくは微分子状でゴム素材の架橋分子

7

を包含していると推定されゴム素材の中では無数のパラフィン粒子が連続している点にもリグナムバイタの潤滑剤保有構成に類似している大きな特徴がある。

すなわち、摩擦の過程で表面が摩耗しても常に新しく現出する摩擦面にも素材の状態とはほぼ同程度のパラフィンの粒子が存在しこれらが連続しているため、パラフィンが摩擦面へ供給されるのも連続的に作用する効果などが考えられる。

又パラフィンの融点は40~65°Cと比較的低いため高温になると流出し効果が出て来る。そして潤滑剤として利用される海水又は水の冷却作用と流動したパラフィンの潤滑膜構成によつて摩擦係数が小さくなるという相乗効果を発揮するものである。

次に本発明の内パラフィンが配合されたゴム組成物を、船尾管軸受装置の軸受部材に適用した実施例を第4図ないし第6図について説明する。第4図において、6はプロペラ軸、7は該軸6に嵌合された銅合金スリーブで、該スリーブ7の外側には、本発明組成物により製作された軸受部材8が密接されている。第5図はこの軸受部材8を銅合金シェル11の全面に内張りしたフルモールドタイプで、該軸受部材8の内周面には、冷却兼用の潤滑水を第3図中左方より右方へと流通させるための第9が多数軸方向に穿設され、かつ外周面には取付用突条10が多数軸方向に穿設され、該突条10は、これに對応する位置で銅合金シェル11の内周面に凹設された取付用凹条12に嵌合されて軸受部材8はシェル11に内張され、シェル11は船尾管本体13に嵌入固定されている。

第6図は第4、5図のものとは別の実施例を示しており、これにおいては軸受部材8は多数の帯状軸受片8aから構成されたセグメントルタイプのもので、隣り合う各軸受片8aにより潤滑水流35

8

通用の第9は形成され、かつ各軸受片8aに設けた取付用突条10は、銅合金シェル11に嵌合固定した裏金14の凹条12に…嵌合固定され、該銅合金シェル11は船尾管本体13に嵌入固定される。

上記構成の軸受装置においては、パラフィンの持つ潤滑膜の構成と潤滑水の相乗効果に加えて、ゴムの弾性により軸振動を吸収することができ、リグナムバイタ、その他の樹脂系軸受材にも増し柔軟が期待できる。

以上の説明から明らかなる通り、本発明はアクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部に対し、ホワイトカーボンを5~30重量部配合し、カーボンプラックとグラファイトの内の一方を70~90重量部、又はその両方を合量で70~90重量部配合したものであるから、本発明における圧縮変形、摩擦係数、磨耗量も小さく、かつ耐撃付性にも優れ、工業的に均質に製造し得るところの、水潤滑軸受部材に好適なるゴム組成物の提供が可能となる。

また、上記のものに更にパラフィンを10~30重量部配合すれば、摩擦熱によつてパラフィンは表面に流出するから、リグナムバイタにおける樹脂沈澱現象と同様の効果を奏し得る。

④特許請求の範囲

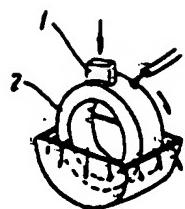
1 アクリロニトリル-ブタジエン共重合体100重量部に対し、ホワイトカーボンを5~30重量部配合し、カーボンプラックとグラファイトの内の一方を70~90重量部、又はその両方を合量で70~90重量部配合したことを特徴とするゴム組成物。

2 特許請求範囲第1項記載のゴム組成物において、パラフィンを10~30重量部配合したことを特徴とするゴム組成物。

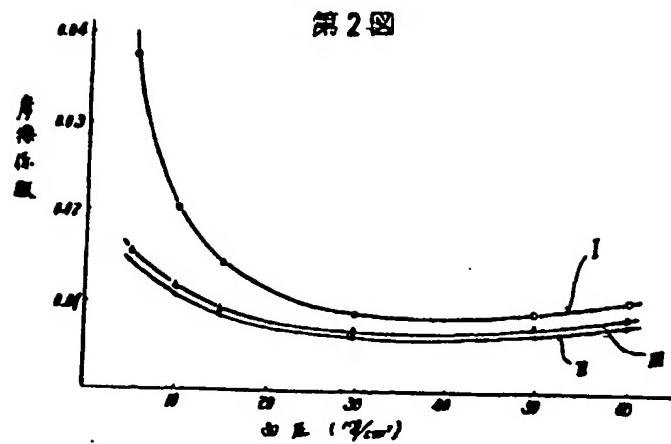
(5)

特公 昭49-16456

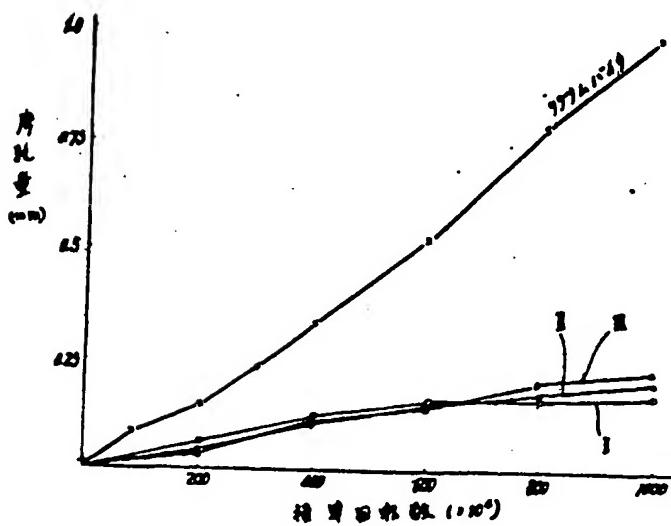
第1図



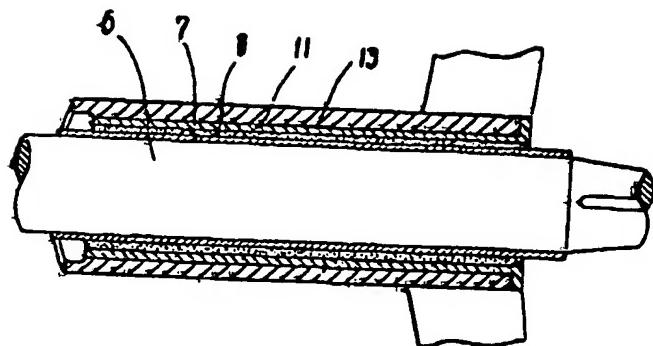
第2図



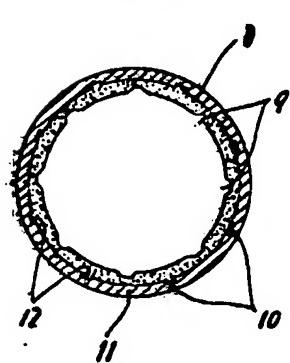
第3図



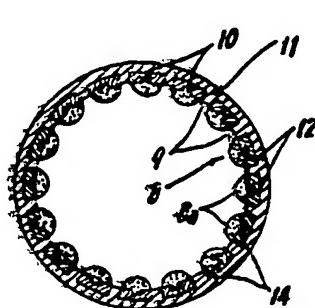
第4図



第5図



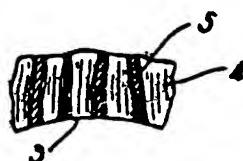
第6図



第7図



第8図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.